

63-43459

Feb. 25, 1988

L43: 3 of 5

METHOD FOR STABILIZING ANTHOCYANIN DYE

INVENTOR: KUNIOYOSHI ONISHI, et al. (U)

ASSIGNEE: SAN EI CHEM IND LTD

APPL NO: 61-102297

FILED IN: Aug. 11, 1984

OFFICE OF PATENTS OF JAPAN

U.S. PAT. NO. 4,813

OFF. PUB. NO. 4,813, No. 258

U.S. PAT. NO. 4,813, No. 258

U.S. PAT. NO. 4,813, No. 258, 1\*2/5, 0088 37\*10

## ABSTRACT

DISCLOSURE: Contemplate an improvement in the problem with respect to the discoloration and fading of anthocyanin dyes, by bonding a sugar such as

U.S. Patent &amp; Trademark Office

0133

63-43279

Feb. 25, 1988

L43: 3 of 5

METHOD FOR STABILIZING ANTHOCYANIN DYE

cyclodextrin to the hydroxyl groups in the glycoside moiety of an anthocyanin dye.

CONSTITUTION: An anthocyanin dye is obtd. by bonding cyclodextrin or other sugars to the hydroxyl groups in the glycoside moiety of an anthocyanin dye. Examples of the sugars are starch, glycogen, disaccharides, monosaccharides, etc. At least nearly an equimolar amount of the sugar is used for the dye. The bonding of the sugar can be effected by bonding cyclodextrin or other sugars to the hydroxyl groups in the glycoside moiety of an anthocyanin dye in the presence of enzyme cyclodextringlycosyltransferase as a catalyst. The catalyst is an enzyme secreted from a bacterium of the genus *Bacillus* (e.g., *B. macerans*).

U.S. PAT. NO. 4,813, No. 258

U.S. Patent &amp; Trademark Office

0133

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-43959

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和63年(1988)2月25日

C 09 B 61/00  
A 23 L 1/275  
C 08 B 37/16C-7537-4H  
7110-4B  
6779-4C

審査請求 未請求 発明の数 2 (全3頁)

⑰ 発明の名称 アントシアニン系色素の安定化法

⑱ 特 願 昭61-189297

⑲ 出 願 昭61(1986)8月11日

⑳ 発 明 者 大 西 邦 義 兵庫県川西市麓の森町7-9

㉑ 発 明 者 小 竹 欣 之 輔 大阪府豊中市走井1-18-6

㉒ 出 願 人 三栄化学工業株式会社 大阪府豊中市三和町1丁目1番11号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

アントシアニン系色素の安定化法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) アントシアニン系色素の配糖体部分の水酸基にサイクロデキストリンその他の糖質を結合保持させてなる色素アントシアニン類。
- (2) アントシアニン系色素の配糖体部分の有する水酸基に該系サイクロデキストリングリコシルトランスフェラーゼを触媒としてサイクロデキストリンその他の糖質を結合させることを特徴とする色素アントシアニン類の安定化法。

## 3. 発明の詳細な説明

(所属の産業分野)

この発明は、色素に係るものである。特に食品、医薬品、化粧品、一般工業用として使用することのできるアントシアニン系色素に係るものである。

ここに、アントシアニン系色素とは、アントシアニン色素中、その分子中に配糖体部分を結合保持するものをいう。このような色素としては、赤

キャベツを起源とする赤紫色色素、ブドウ果皮を起源とする赤紫色色素、黒トウモロコシ、ベリー、その他を起源とするもの等があげられる。

(従来の技術)

アントシアニン系色素は、耐光性、耐熱性に劣る。更に、このものは、水溶性物質であって、その水溶液系についてその pH が上昇する程、すなわち数字が大きくなる程、安定を失って変退色する割合が大きくなる。これらが、アントシアニン系色素の一般的欠点である。

ここにおいて、アントシアニン系色素を変退色させない方法、つまり、その pH の大小如何に係ることなく、しかも光に強く更に熱に強い性質をこのものに付与することが当業者の課題となる。

この発明は、この課題を解決するための1つの回答である。

以下に、この発明を詳しく説明する。

(発明の構成)

アントシアニン系色素を安定化するための助剤は、糖質と特定の酵素である。

採用することのできる糖質としては、デンプン（その結晶の如何は問わない）、グリコーゲン、デキストリン（直鎖状、環状のいずれでもよい）、2糖、単糖のいずれでもよい。これらは、単糖で又は2糖以上併用される。その使用量は、アントシアニン系色素にたいして約等モル以上の量である。

次に、安定化の二種を説明する。アントシアニン系色素と糖質とを前記使用量において配合し、これを水系とする。使用する水量は、糖質とアントシアニン系色素の合計重量の約5倍量以上でよい。

このものに、バチルスマセランス (*B. macerans*)、バチルスメガテリウム (*B. megaterium*)、バチルスサーキュランス (*B. circulans*)、バチルススタアロテルモフィリス (*B. stearothermophilus*) 等のバチルス (*Bacillus*) 属の細菌が分泌する酵素マイクロデキストリングリコシルトランスフェラーゼ (*Cyclo-dextrin glycosyltransferase*) を添加する。この酵素は、 $\alpha$ -アミラーゼ等のデンプン消化酵素が主に、

目的の安定化したアントシアニン系色素を得ることができる。

ここに、この発明はその目的を通し終える。

#### (作用及び効果)

①目的取得物は、耐光、耐熱、耐酸、耐アルカリ性に極めて優れている。詳しくは、次に記す実施例にゆずる。

②出発物質アントシアニン系色素へのデキストリンの結合を終えた系からそれに含有する前記酵素を失活させることは必要ではない。その故は、結合の役目を終えた当該酵素は、転移作用以外の作用を有しないからである。

#### 実施例1

赤キャベツ色素 ( $E_{1\%}^{1\text{cm}} = 200$ ) 1g、 $\alpha$ -マイクロデキストリン 1g を pH = 6.0 の緩衝液 (0.01M 酢酸・酢酸ナトリウム) 10 ml に溶解し、その後 CGT-250 (470U/ml) 2 ml を加え、35~40℃・10時間放置した。得られた色素液を吸着樹脂 (ダイヤイオン H P-40 三変化成) で精製、 $E_{1\%}^{1\text{cm}} = 60$ まで濃縮した。

糖質の加水分解を触媒するのにたいし、デンプンからマイクロデキストリンを生成する反応、マイクロデキストリンと受容体とから直鎖のオリゴ糖を生成する反応、および直鎖オリゴ糖間の不均化反応の3つの作用を触媒する。このものの添加量は、アントシアニン系色素 1 mol にたいし、 $1 \times 10^6$  ユニット (Tilden-Hudson 法) 程度でよい。更に、この系の温度は、この酵素の失活温度約 60℃・24時間以下の条件でよい。

このようにすると、糖質の含有するグルコース部分は、アントシアニン系色素の配糖体の有する特定の水酸基に結合する。特定とは、グルコース4位の水酸基をいう。反応の完了は、液体クロマトグラフィーにより確認すればよい (図1参照)。

このようにして、糖質のアントシアニンへの結合が、ほぼ終了した時点で反応を止め、系を精製する、すなわち未結合糖質の除去を行う。それには、この系を吸着樹脂層、あるいは膜外ろ過、その他の方法を用いて精製すればよい。精製を終った清混液のみを取り、濃縮しあるいは乾燥して、

酵素処理した色素液 (T) と従来の赤キャベツ色素 (S)  $E_{1\%}^{1\text{cm}} = 60$  をそれぞれ、ポリ容器入り清涼飲料用の処方 (下記参照) に従い調製し、フェードメーター (FA-2型、スタンダードカーボンフェードメーター、スガ試験機) 8時間照射、および95℃・60分間加熱し、両者 (T) と (S) を比較検討した。

処方 ポリ容器入り清涼飲料

砂糖	150 (g)
異性化糖	62.5
クエン酸	2.5

清水で全量を 1000 (ml) とした。

(T) は下記結果からわかるように、耐熱、耐光性とも向上しており、色調変化も少なかった。

○耐熱、耐光性数字は色素残存率を示す。

	$E_{1\%}^{1\text{cm}}$	添加量 (g/g)	PM 8時間照射	95℃・60分加熱
酵素処理液 (T)	60	6.1	52.3	52.7
赤キャベツ色素 (S)	60	6.1	76.6	72.6

※フェードメーターの略字

## 実施例2

雲トウモロコシ色素 ( $E_{1\%}^{10V}=100$ ) を、実施例1と同様に酢素処理し、チューインガムベースに着色し、夏期3日間日光照射したところ、耐光性は向上し、色調変化も少なかった。

処方 ガムベース

硫酸ビニール樹脂	200 (例)
BPBG (可溶性)	30
ポリイソブチレン	30
微結晶ワックス	20
炭酸カルシウム	20
砂糖	450
ブドウ糖	240
クエン酸	1
	1000

○耐光性 数字は色素残存率を示す

	$E_{1\%}^{10V}$ (例)	添加量 (W%)	3日間日光照射
酢素処理前	60	0.1	72.6
雲トウモロコシ色素	60	0.1	50.4

図 面 (1)

## 実施例3

ブドウ果汁色素 ( $E_{1\%}^{10V}=40$ ) を実施例1と同様に、酢素処理し、キャンデーに着色し、蛍光灯下、1週間放置したところ、耐光性、色調変化とも、従来のブドウ果汁色素より良好であった。

処方 キャンデー

砂糖	650 (例)
水飴	500
水	150
	1300

○耐光性 数字は色素残存率を示す

	$E_{1\%}^{10V}$ (例)	添加量 (W%)	1週間蛍光灯照射
酢素処理前	40	0.5	83.9
ブドウ果汁色素	40	0.5	66.4

## 4. 図面の簡単な説明

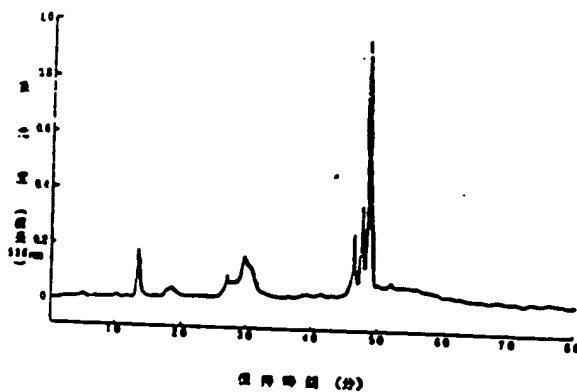
第1図、第2図……検図

特許出願人 三栄化学工業株式会社

図 面 (2)

第1図

(A) 赤キ・ペフ色素



第2図

(B) 赤キ・ペフ色素 CGT-ase 処理後

